

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## FLUORESCENT MATERIAL

Patent Number: JP56057877  
Publication date: 1981-05-20  
Inventor(s): TAKEDA TAKESHI; others: 01  
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP56057877  
Application Number: JP19790134555 19791017  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09K11/475  
EC Classification:  
Equivalents: JP1372462C, JP61036798B

### Abstract

**PURPOSE:** To provide a novel fluorescent material consisting of lanthanum thiogallate doped with cerium, emitting green light by electron rays or ultraviolet rays excitation, having excellent light-emitting characteristics, and suitable for the fluorescent material of a flying spot tube, an index tube, etc.

**CONSTITUTION:** For example,  $\text{La}_2\text{S}_3$  is mixed with equimolar amount of  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , and a cerium compound is added to the mixture as an activating agent. The composition is calcined in a sulfurating atmosphere such as  $\text{H}_2\text{S}$  at 800-950 deg.C to obtain the objective fluorescent material. The starting materials are not restricted to the above sulfides, and the oxides such as  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , etc. may be used. The light-emitting characteristics of the fluorescent material can be further improved by using a slightly excess  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  in the mixing of  $\text{La}_2\text{S}_3$  and  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Display indisp tube - used in flat panel display.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-057877

(43)Date of publication of application : 20.05.1981

(51)Int.CI. C09K 11/475

// H01J 29/20

(21)Application number : 54-134555

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.10.1979

(72)Inventor : TAKEDA TAKESHI

MACHIDA IKUHIKO

(54) FLUORESCENT MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a novel fluorescent material consisting of lanthanum thiogallate doped with cerium, emitting green light by electron rays or ultraviolet rays excitation, having excellent light-emitting characteristics, and suitable for the fluorescent material of a flying spot tube, an index tube, etc.

CONSTITUTION: For example,  $\text{La}_2\text{S}_3$  is mixed with equimolar amount of  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , and a cerium compound is added to the mixture as an activating agent. The composition is calcined in a sulfurating atmosphere such as  $\text{H}_2\text{S}$  at  $800\sim 950^\circ\text{C}$  to obtain the objective fluorescent material. The starting materials are not restricted to the above sulfides, and the oxides such as  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , etc. may be used. The light-emitting characteristics of the fluorescent material can be further improved by using a slightly excess  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  in the mixing of  $\text{La}_2\text{S}_3$  and  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—57877

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 11/475  
// H 01 J 29/20

識別記号

庁内整理番号  
7003—4H  
7136—5C

⑭ 公開 昭和56年(1981)5月20日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 蛍光体

⑯ 特 願 昭54—134555  
⑰ 出 願 昭54(1979)10月17日  
⑱ 発 明 者 竹田武司  
川崎市多摩区生田4896番地松下  
技研株式会社内

⑲ 発 明 者 町田育彦  
川崎市多摩区生田4896番地松下  
技研株式会社内  
⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社  
門真市大字門真1006番地  
㉑ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体

2. 特許請求の範囲

セリウムで付活したランタニウムチオガレート  
よりなる蛍光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な蛍光体、すなわち、セリウムで  
付活したランタニウムチオガレート蛍光体に関す  
るものである。本発明による蛍光体は電子線およ  
び紫外線励起で、緑色発光を示す短残光蛍光体で  
あり、特に、フライングスポット管、インデック  
ス管への応用に適するものである。

アンヌ・マリー、ロウロー・ロザンナ等の論文  
(Mat. Res. Bull. vol. 12, PP 881—  
886, 1977)によれば、 $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$   
系には  $\text{La}_2\text{Ga}_{10}\text{S}_{24}$  と、 $\text{LaGaS}_3$  の2つの化合物  
が存在し、前者はヘキサゴナル(格子定数  $a =$   
 $10.15 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.08 \text{ \AA}$ )、後者は不明の構造  
を有すると報告されている。一方、これらの化合

2  
物を発光中心を形成するイオンで付活した蛍光体  
に関する報告は全くなく、これらと似た  $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot$   
 $3\text{Ga}_2\text{S}_3$  をホロミウムで付活したガラス質蛍光体  
に関する報告があるのみである(J. Luminescence,  
vol. 18/19 Part 1 PP 263—266  
1979)。

本発明者は  $\text{La}_2\text{S}_3$  と  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  をモル比でほぼ1  
対1で混合し、付活剤としてセリウム化合物を加  
えた混合系を、800℃乃至960℃で  $\text{H}_2\text{S}$  中等  
の硫化雰囲気中で焼成して得られた蛍光体が電子  
線および紫外線励起で効率のよい緑色発光を示し、  
且つ、約20ナノ秒の短い発光減衰時間( $\tau_{1/2}$ )  
を示すことを見出した。本発明の蛍光体の合成に  
際しては出発原料として硫化物を用いることは勿  
論、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  の如き酸化物を用い、  
800℃乃至960℃で  $\text{H}_2\text{S}$  中等の硫化雰囲気中  
で行なうことも可能である。さらに、実施例でも  
述べる如く、 $\text{La}_2\text{S}_3$  と  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  の混合モル比は必  
ずしも1対1である必要はなく、これより  $\text{Ga}_2\text{S}_3$   
を若干過剰に加えることにより、さらに発光特性

3.

を向上させることが可能である。

以下、実施例にしたがって、本発明による蛍光体の詳細を述べる。

#### 〈実施例1〉

$\text{La}_2\text{S}_3$  対  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  のモル比が、0.8対0.2、0.643対0.357、0.6対0.4、0.55対0.45、0.5対0.5、0.45対0.55、0.4対0.6、0.357対0.643、0.3対0.7、0.2対0.8で、且つ、Ce濃度がLaに對し1原子%になるように $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ を加えた混合物10種を準備し、石英ボート上で、850℃で4時間 $\text{H}_2\text{S}$ 中で焼成し、冷却粉砕後、900℃で4時間同じ条件で再焼成した。

第1図(a)~(e)に、 $\text{La}_2\text{S}_3$  対  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  が0.643対0.357、0.55対0.45、0.5対0.5、0.45対0.55の焼成物および $\text{Ga}_2\text{S}_3$ の粉末X線回折パターンの一部を示す。 $\text{La}_2\text{S}_3 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 0.643 : 0.357$ は $\text{La}_6\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{24}$ に對する化学量論比であり、得られた回折パターンは上記のアヌ・マリ・ロクロ・ロザンネ等の論文中の格子

定数を用いて解析した結果とよい一致を示すことから、第1図(a)のパターンは $\text{La}_6\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{24}$ によるものと同定される。 $\text{La}_2\text{S}_3 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 0.8 : 0.2$ では $\text{La}_6\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{24}$ に加え、 $\text{La}_2\text{S}_3$ の回折パターンが観測され、一方、 $\text{La}_2\text{S}_3 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 0.6 : 0.4$ 、0.55 : 0.45では、例えば第1図(b)の如く、 $\text{La}_6\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{24}$ に加え、未同定の相による回折パターンが強く観測される。 $\text{La}_2\text{S}_3 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 0.5 : 0.5$ では $\text{La}_6\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{24}$ の回折パターンはほぼ完全に消失したと見做され、上記の未同定の相による回折パターンのみとなる(第1図(c))。 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ の量がさらに増大し、 $\text{La}_2\text{S}_3 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 0.45 : 0.55$ になると、未同定の相に加え $\text{Ga}_2\text{S}_3$ による回折パターンが観測される(第1図(d))。以上の結果から、第1図(e)に示された回折パターンは上記論文中の構造不明の $\text{LaGaS}_3$ と同一相によるものと推定される。

第2図に、これらの蛍光体を10KVの電子線で励起した時の発光強度を示すが、 $\text{La}_2\text{S}_3$ 対 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ が0.55対0.45乃至0.3対0.7の範囲で

5.

実用的な発光強度を有する蛍光体が得られ、0.4対0.6の付近で発光強度が最大になる。図から明らかな如く、Ce付活 $\text{La}_6\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{24}$ は蛍光体として実用に供し得ない。

第3図に、 $\text{La}_2\text{S}_3 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 1 : 1$ の試料における発光スペクトルを示す。発光のピーク波長は約600nmであり、緑色を呈する。

#### 〈実施例2〉

$\text{La}_2\text{S}_3$  1モル、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  xモル、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  1モルの割合の混合物を900℃で4時間 $\text{H}_2\text{S}$ 中で焼成した。ただし、x = 0.003、0.005、0.01、0.03、0.05、0.07および0.15であった。第4図に発光強度のCe濃度依存性を示すが、xが0.01乃至0.07(1乃至7原子%)で最も強い発光が得られる。

#### 〈実施例3〉

実施例2における混合物のうち、x = 0.03(3原子%)の混合物を石英ボートにのせ、800℃で4時間、950℃で4時間2回焼成を $\text{H}_2\text{S}$ 中で行なった。10KVの電子線で励起し、シリ

コンPINダイオード(松下電子工業FN303)で光出力を検出したところ、市販のP16蛍光体(化成オプトニクス製)に比べ、約2.3倍の出力が得られた。さらに、パルス幅20ナノ秒の電子線パルスで励起し、1/φ減衰時間を測定したところ、 $\tau_{1/e} \sim 21$ ナノ秒が得られた。この値はP16蛍光体に関して報告されている値の約1/4であり、蛍光体が短寿命蛍光体として非常にすぐれた特性を示すことが明らかになった。電子線衝撃に對する発光強度低下(劣化)も、P16蛍光体に比べきわめてすぐれており、同条件で測定した場合、P16蛍光体の発光強度が約60%低下する間に本蛍光体では約8%しか発光強度が低下しなかった。

#### 〈実施例4〉

$\text{La}_2\text{O}_3$  1モル、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  0.01モル、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  1モルの割合の混合物を石英ボートにのせ、800℃で4時間、900℃で4時間の2回焼成を $\text{H}_2\text{S}$ 中で行なった。焼成物のX線回折パターンは第1図(e)と同じであり、明かるい緑色発光が観

第 1 図

測された。

〈実施例5〉

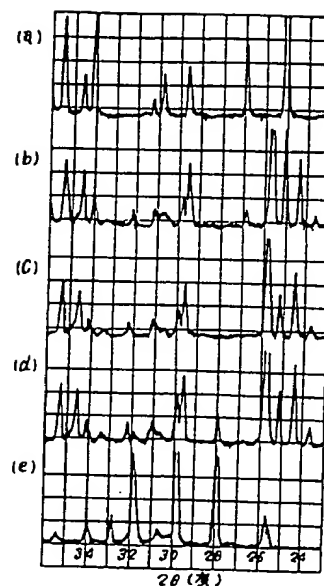
$\text{La}_2\text{S}_3$  1 モル,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  1 モル,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  0.01 モル,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.2 モルの割合で混合し、800℃で10時間 $\text{H}_2\text{S}$ 中で焼成した。焼成物のX線回折パターンは第1図(c)と同じであり、明かるい緑色発光が観測された。

このように本発明はすぐれた発光特性を示す新規な発光体を提供するものである。

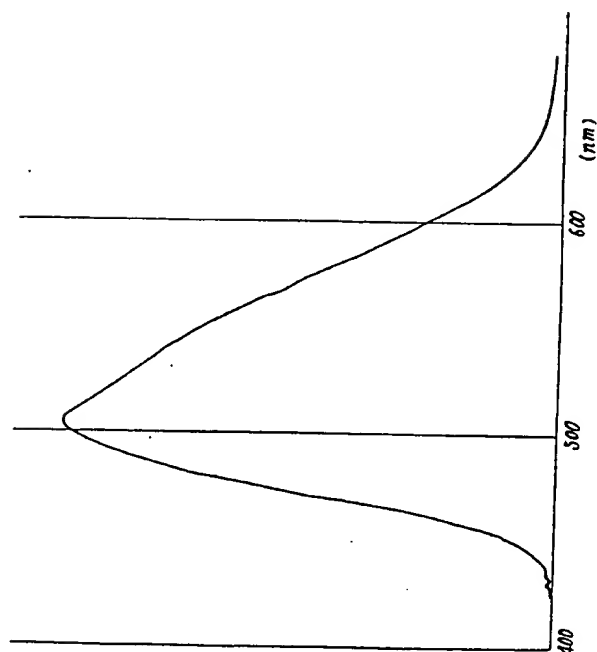
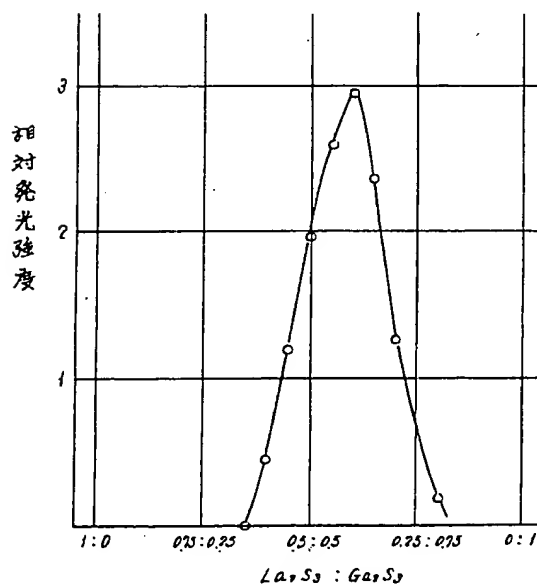
## 4. 図面の簡単な説明

第1図(a), (b), (c), (d), (e)は各々 $\text{La}_2\text{S}_3$  :  $\text{Ga}_2\text{S}_3 = 0.643 : 0.357$ ,  $0.55 : 0.45$ ,  $0.5 : 0.5$ ,  $0.45 : 0.5$ の混合物から得た焼成体および $\text{Ga}_2\text{S}_3$ のX線回折パターンを示す図。第2図は $\text{La}_2\text{S}_3$ 対 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ のモル比と発光強度の関係を示す図。第3図は本発明の一実施例の発光体の発光スペクトルを示す図。第4図はCo濃度と発光強度の関係を示す図である。

代理人の氏名 井理士 中 尾 敏 男 ほか1名



第 2 図



第 3 図 発 光 強 度

## 手続補正書

昭和56年3月21日

特許庁長官殿

## 1 事件の表示

昭和54年特許願第134666号

## 2 発明の名称

螢光体

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
名 称 (582) 松下電器産業株式会社  
代 理 者 山 下 俊 彦

## 4 代理人 T 571

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内

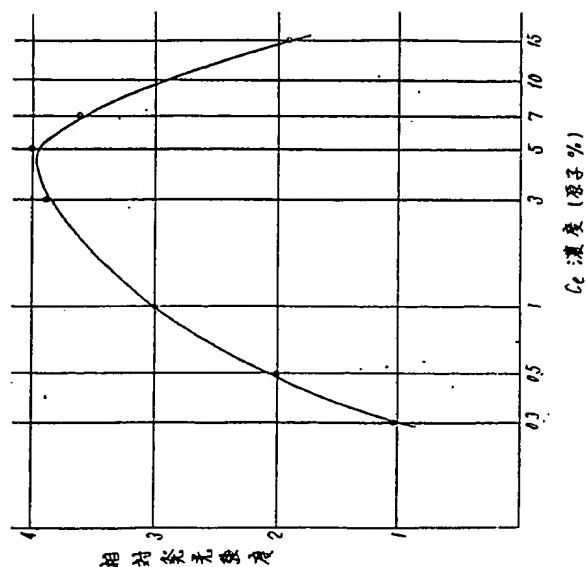
氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男  
(ほか1名)

〔連絡先 電話(東京)437-1112 特許分室〕

## 5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明(第5頁)  
小田田

第4図



## 6. 補正の内容

- (1) 明細書第1ページ第17行目、同書第3ページ第18行目、同書第4ページ第2行目、同ページ第4行目、同ページ第7行目、同ページ第9行目、同書第5ページ第3行目のそれぞれの「 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2\text{O}_5$ 」を「 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2\text{O}_7$ 」と補正致します。
- (2) 同書第3ページ第20行目の「ロクロー」を「ロワロー」と補正致します。
- (3) 同書第5ページ第9行目の「 $\text{Ge}_2\text{O}_3$ 」を「 $\text{Ge}_2\text{O}_5$ 」と補正致します。

<Concise Explanation>

JP-A 08-008188 discloses that at least one of deposit source chemical materials of II and III group metals is deposited as a crystal on a substrate heated up to 400-800°C; the II metal MII is selected from among Mg, Ca, Sr and Ba and III group metal MIII is selected from among Al, Ga, and In. As a deposited layer MIIMIIIX<sub>4</sub>: RE is deposited; X is S or Se, RE includes a rare earth activator dopant selected between Ce and Eu.